



CC91KNV

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 4月 6日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-108550

出 願 人

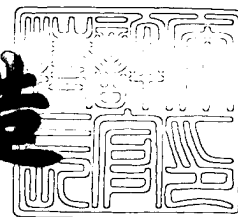
Applicant(s):

日本特殊陶業株式会社

2001年 5月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3038242

【書類名】 特許願

【整理番号】 AX0110617N

【提出日】 平成13年 4月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01T 13/00  
H01T 13/52

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 西川 俊一

【特許出願人】

【識別番号】 000004547

【氏名又は名称】 日本特殊陶業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095751

【弁理士】

【氏名又は名称】 菅原 正倫

【電話番号】 052-212-1301

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-163848

【出願日】 平成12年 5月31日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003388

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9714967

特2001-108550

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 スパークプラグ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 中心電極と主体金具との間にアルミナ系セラミックからなる絶縁体を配したスパークプラグにおいて、その絶縁体の表面の少なくとも一部を覆う形態で酸化物主体の釉薬層が形成され、該釉薬層が、

Pb 成分の含有量が PbO 換算にて 1 mol % 以下とされ、

Si 成分を  $\text{SiO}_2$  に酸化物換算した値にて 35 ~ 55 mol %、B 成分を  $\text{B}_2\text{O}_3$  に酸化物換算した値にて 15 ~ 35 mol %、Zn 成分を ZnO に酸化物換算した値にて 5 ~ 20 mol %、Ba 及び / 又は Sr 成分を、BaO ないし SrO に酸化物換算した値にて合計で 0.5 ~ 20 mol % 含有するとともに、

アルカリ金属成分として、Na 成分を  $\text{Na}_2\text{O}$ 、K 成分を  $\text{K}_2\text{O}$ 、Li 成分を  $\text{Li}_2\text{O}$  にそれぞれ酸化物換算した値にて、それらの 1 種又は 2 種以上を合計で 10 ~ 15 mol % の範囲で含有することを特徴とするスパークプラグ。

【請求項 2】 前記釉薬層は K 成分を含有し、かつ、Li、Na 及び K のうち、K を含む 2 種以上からなるアルカリ金属成分を R として、組成式  $\text{R}_2\text{O}$  に酸化物換算した場合の合計モル含有量を NR20、 $\text{K}_2\text{O}$  に酸化物換算した K 成分のモル含有量 NK20 として、 $\text{NK20} / \text{NR20}$  が 0.4 ~ 0.8 に調整されている請求項 1 記載のスパークプラグ。

【請求項 3】 前記釉薬層は Li 成分を含有し、かつ、Li、Na 及び K のうち、Li を含む 2 種以上からなるアルカリ金属成分を R として、組成式  $\text{R}_2\text{O}$  に酸化物換算した場合の合計モル含有量を NR20、 $\text{Li}_2\text{O}$  に酸化物換算した Li 成分のモル含有量を NLi20 として  $\text{NLi20} / \text{NR20}$  が 0.2 ~ 0.5 に調整されている請求項 1 又は 2 に記載のスパークプラグ。

【請求項 4】 前記釉薬層は B 成分と Zn 成分とを含有し、かつ、B を  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、Zn を ZnO にそれぞれ酸化物換算した場合の合計モル含有量を N ( $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$ ) とし、アルカリ土類金属成分 RE (ただし、R は Ba、Mg、Ca 及び Sr から選ばれる 1 種又は 2 種以上) を組成式 REO、及びアルカリ金属成分 R (ただし、R は Na、K、Li から選ばれる 1 種又は 2 種以上) を組成式  $\text{R}_2\text{O}$  に

それぞれ酸化物換算した場合の合計モル含有量を  $N(R0+R20)$  として、 $N(B203+ZnO)/N(R0+R20)$  が 1.5～3.0 に調整されている請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のスパークプラグ。

【請求項 5】 前記釉薬層は、Zn 成分と、Ba 成分及び／又は Sr 成分とを、Zn 成分は ZnO、Ba 成分は BaO、Sr 成分は SrO にそれぞれ酸化物換算した値にて、合計で 8～30 mol % の範囲で含有する請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載のスパークプラグ。

【請求項 6】 前記釉薬層は、Zr、Ti、Mg、Bi、Sn、Sb 及び P の 1 種又は 2 種以上の成分を、Zr は  $ZrO_2$  に、Ti は  $TiO_2$  に、Mg は MgO に、Bi は  $Bi_2O_3$  に、Sn は  $SnO_2$  に、Sb は  $Sb_2O_5$  に、P は  $P_2O_5$  にそれぞれ酸化物換算した値にて合計で 0.5～5 mol % の範囲で含有する請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のスパークプラグ

【請求項 7】 前記スパークプラグは、前記絶縁体の貫通孔内において、前記中心電極と一体に、又は導電性結合層を間に挟んで前記中心電極と別体に設けられた軸状の端子金具部を備え、

かつ該スパークプラグ全体を約 500℃ に保持し、前記絶縁体を介して前記端子金具部と前記主体金具との間で通電することにより測定される絶縁抵抗値が 200 MΩ 以上である請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載のスパークプラグ。

【請求項 8】 前記絶縁体は、Al 成分を  $Al_2O_3$  に酸化物換算した重量にて 85～98 mol % 含有するアルミナ系絶縁材料で構成されており、

前記釉薬層は、20～350℃ の温度範囲における前記釉薬層の平均の線膨張係数が、 $50 \times 10^{-7}/^{\circ}C \sim 85 \times 10^{-7}/^{\circ}C$  である請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載のスパークプラグ。

【請求項 9】 前記釉薬層の軟化点が 600～700℃ である請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載のスパークプラグ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はスパークプラグに関する。

## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

自動車エンジン等の内燃機関の点火用に使用されるスパークプラグは、一般に、接地電極が取り付けられる主体金具の内側に、アルミナ系セラミック等で構成された絶縁体が配置され、その絶縁体の内側に中心電極が配置された構造を有する。絶縁体は主体金具の後方側開口部から軸方向に突出し、その突出部の内側に端子金具が配置され、これがガラスシール工程により形成される導電性ガラスシール層や抵抗体等を介して中心電極と接続される。そして、その端子金具を介して高圧を印加することにより、接地電極と中心電極との間に形成されたギャップに火花放電が生ずることとなる。

## 【 0 0 0 3 】

ところが、プラグ温度が高くなったり、周囲の湿度が上昇したりするなどの条件が重なると、高圧印加してもギャップに飛火せず、絶縁体突出部の表面を回り込む形で端子金具と主体金具との間で放電する、いわゆるフラッシュオーバー現象が生じることがある。そのため、一般に使用されているほとんどのスパークプラグにおいては、主にこのフラッシュオーバー現象防止のために絶縁体表面に釉薬層が形成されている。他方、釉薬層は、絶縁体表面を平滑化して汚染を防止したり、化学的あるいは機械的強度を高めたりするといった役割も果たす。

## 【 0 0 0 4 】

スパークプラグ用のアルミナ系絶縁体の場合、従来は、ケイ酸塩ガラスに比較的多量のPbOを配合して軟化点を低下させた鉛ケイ酸塩ガラス系の釉薬を使用してきたが、環境保護に対する関心が地球規模で高まりつつある近年では、Pbを含有する釉薬は次第に敬遠されるようになってきている。例えばスパークプラグが多量に使用される自動車業界においては、廃棄スパークプラグによる環境への影響を考慮して、Pb含有釉薬を使用したスパークプラグの使用は将来全廃しようとの検討も進められている。

## 【 0 0 0 5 】

そのようなPb含有釉薬の代替品として検討されている硼珪酸ガラスやアルカリ硼珪酸ガラス系の無鉛釉薬は、ガラス粘性が高かったり、あるいは絶縁抵抗が

不足したりする等の不具合が避けがたかった。特に、スパークプラグ用の釉薬の場合、エンジンに取り付けた環境下で使用されることもあって、通常の絶縁磁器等よりも温度が上昇しやすく（最高200℃程度）、また、近年ではエンジンの高性能化に伴いスパークプラグへの印加電圧も高くなってきていることから、釉薬に対してもより厳しい環境に耐えうる絶縁性能が求められるようになってきている。具体的には、温度上昇した状態でフラッシュオーバを抑制するために、高温においてより絶縁性の優れた釉薬が必要となる。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

従来のスパークプラグ用の無鉛釉薬においては、鉛成分を排除することによる融点上昇を抑えるために、アルカリ金属成分を配合することが行われてきた。また、アルカリ金属成分は、釉焼時の流動性を確保する効用も有する。しかし、アルカリ金属成分は、含有量が増えるとともに釉薬の絶縁抵抗を低下させ、耐フラッシュオーバ性が損ないやすい側面も有するので、絶縁性向上のために釉薬中のアルカリ金属成分は、必要最小限の添加量に留めるのが是とされてきた。

## 【0007】

そのため、従来の無鉛釉薬は、アルカリ金属成分の含有量がどうしても不足しがちであり、有鉛釉薬に比べて高温時（釉溶け時）のガラス粘性が高くなりやすく、釉焼後において、外観上にピンホールや釉チヂレ等が発生しやすい欠点があった。

## 【0008】

本発明の課題は、Pb成分の含有量が少なく、しかも高温時のガラス粘性が低く、高絶縁抵抗の釉薬層を有するスパークプラグを提供することにある。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段及び作用・効果】

本発明に係るスパークプラグの構成は、中心電極と主体金具との間にアルミナ系セラミックからなる絶縁体を配したスパークプラグにおいて、その絶縁体の表面の少なくとも一部を覆う形態で酸化物主体の釉薬層が形成され、該釉薬層が、

Pb成分の含有量がPbO換算にて1mol%以下とされ、

S i 成分を  $S i O_2$  に酸化物換算した値にて 3 5 ~ 5 5 m o l %、B 成分を  $B_2 O_3$  に酸化物換算した値にて 1 5 ~ 3 5 m o l %、Z n 成分を  $Z n O$  に酸化物換算した値にて 5 ~ 2 0 m o l %、B a 及び / 又は S r 成分を、B a O ないし S r O に酸化物換算した値にて合計で 0 . 5 ~ 2 0 m o l % 含有するとともに、

アルカリ金属成分として、N a 成分を  $N a_2 O$ 、K 成分を  $K_2 O$ 、L i 成分を  $L i_2 O$  にそれぞれ酸化物換算した値にて、それらの 1 種又は 2 種以上を合計で 1 0 ~ 1 5 m o l % の範囲で含有することを特徴とする。

#### 【 0 0 1 0 】

本発明は、前述の環境問題への適合性を図るため、使用する釉薬層が、P b 成分の含有量が P b O 換算にて 1 . 0 m o l % 以下とすることを前提とする（以下、このレベルに P b 成分含有量が低減された釉薬を無鉛釉薬と称する）。また、釉薬層中に P b 成分が価数の低いイオン（例えば  $P b^{2+}$ ）の形で含有されていると、コロナ放電等によりこれが価数の高いイオン（例えば  $P b^{3+}$ ）に酸化され、釉薬層の絶縁性が低下して耐フラッシュオーバー性が損なわれる場合もあるので、P b 含有量を上記のように削減することはこの観点においても好都合である。なお、P b の含有量は望ましくは 0 . 1 m o l % 以下、より望ましくは実質的に含有しない（ただし、釉薬原料等から不可避免的に混入するものを除く）のがよい。

#### 【 0 0 1 1 】

そして、本発明では、P b 含有量を上記のように低減しつつ、絶縁性能確保、及び高温時（釉溶解時）のガラス粘性の低下を確保するために、上記特有の組成が選択されている。従来の釉薬においては、P b 成分が釉薬の釉焼時の流動性に関して重要な役割を果たしていたが、本発明の無鉛釉薬では、釉焼時の流動性確保のためにアルカリ金属成分を含有させつつ、S i 成分の含有量の範囲を上記のように設定することで、高絶縁抵抗も確保することができる。即ち、釉薬中のアルカリ金属成分は釉薬の軟化点を低下させ、釉焼時の流動性を高める作用を有する。アルカリ金属成分を上記範囲で含有させることにより、釉焼後において、外観上にピンホールや釉チヂレ等が発生しにくい釉薬層を形成できる効果を奏する。アルカリ金属成分の配合量が上記含有量範囲未満となると、釉焼時の流動性を



低下させる場合がある。しかしながら、上記のようなアルカリ金属成分の合計含有量範囲を選択することで、厚さが均一で、釉焼後において釉チズレや、スラリ一の状態で巻き込まれた気泡等による外観上のピンホール等が発生しにくい釉薬層を得られるものと考えられる。アルカリ金属成分の合計含有量が10mol%未満になると釉薬の軟化点が上昇し、釉焼が不能となる場合がある。また、15mol%を超えると、釉薬の絶縁性が低下し、耐フラッシュオーバー性が損なわれる場合がある。アルカリ金属成分の含有量は、望ましくは10～12.5mol%とするのがよい。

#### 【0012】

特に、アルカリ金属成分Na、K、Liのうち、K成分の割合を上記のように酸化物換算したモル含有量で、

$$0.4 \leq K / (Na + K + Li) \leq 0.8$$

の範囲に設定することが好ましい。これにより、ガラス粘性を低くし、ひいては形成される釉薬層の平滑性を向上させつつも、絶縁性能を大幅に向上させることができる。その理由として、K成分は、他のアルカリ金属成分Na及びLiに比べて、同じモル含有量で同じカチオン数であっても、原子量が大きいために重量割合を大きく占めるためと考えられる。ただし、 $K / (Na + K + Li)$ の値が0.4未満では、その効果が不十分となる場合がある。

#### 【0013】

他方、 $K / (Na + K + Li)$ の値を0.8以下とするのは釉焼時の流動性を確保するためである。 $K / (Na + K + Li)$ の値を0.8以下とすることは、残部0.2以上(0.6以下)の範囲でK以外のアルカリ金属成分が共添加されることを意味する。アルカリ金属成分に関しては1種類のアルカリ金属成分を単独添加するのではなく、Na、K、Liから選ばれる2種類以上を共添加することが釉薬層の絶縁性低下抑制にさらに有効である。その結果、絶縁性を低下させずにアルカリ金属成分の含有量を増大させることができ、結果として釉焼時の流動性確保及び耐フラッシュオーバー性の確保という2つの目的を同時に達成することが可能となる。なお、 $K / (Na + K + Li)$ の値はより望ましくは0.5～0.7の範囲にて調整することがより望ましい。

## 【0014】

また、アルカリ金属成分のうち、Li成分は、絶縁性改善のためのアルカリ共添加効果の発現と、釉薬層の熱膨張係数調整、さらには、釉焼時の流動性を確保でき、また機械的強度が向上させるため、なるべく含有させることが好ましい。、Li成分は、前記のように酸化物換算したモル含有量で、

$$0.2 \leq \text{Li} / (\text{Na} + \text{K} + \text{Li}) \leq 0.5$$

の範囲に設定することが好ましい。

## 【0015】

Liの割合が0.2未満では、下地のアルミナに比べて熱膨張係数が大きくなりすぎ、その結果、貫入（クレージング）等の欠陥が生じやすくなり、釉焼面の仕上がり確保が不十分となる場合がある。一方、Liの割合が0.5より大きくなると、Liイオンが、アルカリ金属イオンの中でも比較的移動度が高いことから、釉薬層の絶縁性能に悪影響を及ぼす場合がある。Li / (Na+K+Li)の値は、より望ましくは0.3～0.45の範囲にて調整するのがよい。なお、アルカリ金属成分の共添加効果による絶縁性向上効果をさらに高めるため、アルカリ金属成分の合計含有量が過剰となって導電性が返って損なわれることにならない範囲にて、Na等の第三成分以降の、他のアルカリ金属成分を配合することも可能であり、特に望ましくは、Na、K及びLiの3つの成分を全て含有させるのがよい。

## 【0016】

次に、上記のようにアルカリ金属成分の合計含有量を選択しつつ、Si成分の含有量範囲を上記のように選択することで、絶縁性を低下させることなく、高絶縁性の釉薬層を得られる。即ち、上記の範囲のアルカリ金属成分を含有させつつ、Si成分含有量を上記範囲に設定することにより、十分な絶縁性能を確保することができ、また釉薬のガラス粘性を低下させることができる。これは、アルカリ金属成分は、本来はイオン伝導性が高く、ガラス質の釉薬層中において絶縁性を低下させる方向に作用する。他方、Si成分あるいはB成分はガラス骨格の形成成分であり、その含有量を適切に設定することで骨格網目の大きさが、アルカリ金属のイオン伝導をブロックする上で好都合なものとなり、良好な絶縁性能を

確保できるようになる。他方、Si成分あるいはB成分は骨格形成しやすい成分であるから、釉焼時の流動性を低下させる向きに作用するが、前記の範囲のアルカリ金属成分を含有させることで、共晶反応による融点低下及びSiイオンとOイオンとの相互作用による錯陰イオン形成防止により、釉焼時の流動性が向上する。Si成分は、35mol%未満になると、十分な絶縁性能の確保が困難となる。また、Si成分が55mol%を超えると、釉焼が困難となる。なお、該Si成分含有量は、より望ましくは35～45mol%の範囲で設定するのがよい。

## 【0017】

以下、本発明における釉薬層の他の構成成分の、各含有量範囲の臨界的意味について詳しく説明する。B成分含有量が15mol%未満になると、釉薬の軟化点が上昇し、釉焼が困難となる場合がある。他方、B成分含有量が35mol%を超えると、釉チヂレが引き起こされやすくなる。また、他の成分の含有量によっては、釉薬層の失透、絶縁性の低下あるいは下地との線膨張係数不適合といった問題についても懸念が生ずる場合がある。なお、該B成分含有量は、望ましくは25～35mol%の範囲で設定するのがよい。

## 【0018】

Zn成分含有量が5mol%未満になると、釉薬層の熱膨張係数が大きくなりすぎ、釉薬層に貫入等の欠陥が生じやすくなる場合がある。また、Zn成分は釉薬の軟化点を低下させる作用も有するので、これが不足すれば釉薬層の絶縁性が不十分となる場合がある。他方、Zn成分の含有量が20mol%を超えると、失透により釉薬層に白濁等を生じやすくなる。なお、該Zn成分の含有量は、望ましくは7～15mol%の範囲で設定するのがよい。

## 【0019】

Ba成分ないしSr成分は、釉薬層の絶縁性向上に寄与するほか、強度の向上にも効果がある。その合計含有量が0.5mol%未満になると、釉薬の絶縁性が低下し、耐フラッシュオーバー性が損なわれることにつながる場合がある。他方、合計含有量が20mol%を超えると、釉薬層の熱膨張係数が高くなりすぎ、釉薬層に貫入等の欠陥が生じやすくなる。また、釉薬層に白濁等も生じやすく

なる。Ba及びSr成分の合計含有量は、絶縁性向上及び熱膨張係数調整の観点から、望ましくは0.5～10mol%の範囲で設定するのがよい。なお、Ba成分とSr成分とは、いずれか一方を単独で含有させてもよいし、両者を混合して含有してもよい。ただし、原料コスト的な面においては、より安価なBa成分の使用が有利である。

## 【0020】

なお、Ba成分及びSr成分は、使用原料によっては釉薬中にて酸化物以外の形態で存在する場合がある。例えば、 $\text{BaSO}_4$ をBa成分源として用いた場合、S成分が釉薬層中に残留することがある。この硫黄成分は釉焼時に釉薬層の表面近くに濃化して、熔融釉薬の表面張力を低下させ、得られる釉薬層の平滑性を高めることができる場合がある。

## 【0021】

また、本発明における釉薬層の主要成分であるZn成分とBa及び／又はSr成分との合計含有量は、前記した酸化物換算にて8～30mol%となっていることが望ましい。これらの合計含有量が30mol%を超えると釉薬層に白濁等を生じる場合がある。例えば、絶縁体の外面には、製造者等を特定するための文字や図形あるいは品番などの視覚情報を、色釉等を用いて印刷・焼付けすることが行われているが、白濁等により、印刷された視覚情報の読み取りが困難となる場合がある。また、8mol%未満では釉薬の軟化点が過度に上昇して釉焼が困難となり、また、外観不良の原因ともなりうる。なお、該合計含有量は、望ましくは10～20mol%となっているのがよい。

## 【0022】

釉薬層には、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ に酸化物換算した値にて1～10mol%のAl成分、CaOに酸化物換算した値にて1～10mol%のCa成分、及び、及びMgOに酸化物換算した値にて0.1～10mol%のMg成分の1種又は2種以上を合計で1～15mol%含有させることができる。Al成分は釉薬層の失透を抑制する効果を有し、Ca成分とMg成分とは釉薬層の絶縁性向上に寄与する。添加量が上記の各下限値未満では効果に乏しく、また、個々の成分の上限値又は合計含有量の上限値を超えた場合には、釉薬の軟化点の過度の上昇により釉焼が

困難あるいは不能となる場合がある。特に、Ca成分は、釉薬層の絶縁性改善を図る上で、Ba成分あるいはZn成分に次いで有効である。また、線膨張係数の観点において、釉薬は、Bを $B_2O_3$ 、及びZnをZnOにそれぞれ酸化物換算した場合の合計モル含有量をN ( $B_2O_3+ZnO$ ) とし、アルカリ土類金属成分RE (ただし、REはBa、Mg、Ca及びSrから選ばれる1種又は2種以上) を組成式 $REO$ 、及びアルカリ金属成分R (ただし、Rは、Na、K、Liから選ばれる1種又は2種以上) を組成式 $R_2O$ にそれぞれ酸化物換算した場合の合計モル含有量をN ( $REO+R_2O$ ) として、

$$1. \quad 5 \leq N(B_2O_3+ZnO) / N(REO+R_2O) \leq 3.0$$

とすることが望ましい。これは、 $B_2O_3$  及びZnOが、線膨張係数を小さくする方向に働き、一方、アルカリ土類金属酸化物 $REO$ 及びアルカリ金属酸化物 $R_2O$ が線膨張係数を大きくする方向に働くために、その割合を調整することで下地のアルミナとの線膨張係数を合わせることができるのである。その結果、釉薬層に貫入、ひび割れ、剥離等の欠陥が生じるのを防ぐことができる。上記範囲が1.5未満では、下地のアルミナに比べて線膨張係数が大きくなりすぎ、その結果、貫入(クレージング)等の欠陥が生じやすくなり、釉焼面の仕上がり確保が不十分となる場合がある。一方、上記範囲が3.0よりも大きくなると、下地のアルミナに比べて線膨張係数が小さくなりすぎ、その結果、釉薬層に、ひび割れ、剥離、チズレ等の欠陥が生じやすくなる場合がある。さらに、この効果をより顕著なものとするためには、

$$1. \quad 7 \leq N(B_2O_3+ZnO) / N(REO+R_2O) \leq 2.5$$

とすることがより望ましい。

#### 【0023】

さらに、釉薬層には、Mo、W、Fe、Ni、Co及びMnの1種又は2種以上の成分を、Moは $MoO_3$ に、Wは $WO_3$ に、Feは $FeO$ に、Niは $Ni_3O_4$ に、Coは $Co_3O_4$ に、Mnは $MnO_2$ にそれぞれ酸化物換算した場合の合計モル含有量を0.1～5mol%の範囲にて添加することができる。これらの成分により、釉焼時の流動性を確保でき、ひいては比較的低温で釉焼可能であって絶縁性に優れ、かつ平滑な釉焼面を有する釉薬層を一層容易に得ることがで

きる。なお、釉薬の原料におけるFe成分源としては、Fe(II)イオン系のもの（例えばFeO）とFe(III)イオン系のもの（例えばFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）とのいずれも使用可能であるが、最終的な釉薬層中のFe成分の含有量は、Feイオンの価数に関係なくFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算した値で表示するものとする

## 【0024】

釉薬層中のMo、W、Ni、Co、Fe及びMnの1種又は2種以上の成分（以下、流動性改善遷移金属成分という）の、酸化物換算した合計含有量が0.5mol%未満では、釉焼時の流動性を改善して平滑な釉薬層を得やすくする効果が必ずしも十分達成できなくなる場合がある。他方、5mol%を超えると、釉薬の軟化点の、過度の上昇により釉焼が困難あるいは不能となる場合がある。

## 【0025】

また、流動性改善遷移金属成分の含有量が過剰となった場合の問題点として、釉薬層に意図せざる着色を生ずる場合があることが挙げられる。例えば、絶縁体の外面には、製造者等を特定するための文字や図形あるいは品番などの視覚情報を、色釉等を用いて印刷・焼付けすることが行われているが、釉薬層の着色があまり強くなりすぎると、印刷された視覚情報の読み取りが困難となる場合がある。また、別の現実的な問題としては、釉薬組成変更による色調変化が、購買者側では「使い慣れた外観色の理由なき変更」に映じ、その抵抗感から必ずしもスムーズに製品が受け入れられない、といった不具合も生じうる。

## 【0026】

釉焼時の流動性改善効果が特に顕著であるのはMo、Fe、次いでWであり、例えば必須遷移金属成分の全てをMo、FeあるいはWとすることも可能である。また、釉焼時の流動性改善効果をより高める上では、必須遷移金属成分の50mol%以上をMoとすることが望ましい。

## 【0027】

また、Zr、Ti、Mg、Bi、Sn、Sb及びPの1種又は2種以上の成分を、ZrはZrO<sub>2</sub>に、TiはTiO<sub>2</sub>に、MgはMgOに、BiはBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に、SnはSnO<sub>2</sub>に、SbはSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に、PはP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>にそれぞれ酸化物換算した値にて合計で0.5～5mol%の範囲で含有させることができる。これ

らの成分は、各種目的に応じて積極的に添加することもできるし、釉薬原料（あるいは、後述する釉薬スラリーの調製時に配合する粘土鉱物）や、釉薬フリット製造のための溶融工程における耐火材等からの不純物（あるいはコンタミ）として不可避に混入する場合もある。これらの成分は、釉薬の軟化点の調整（例えば  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ ）、絶縁性向上（例えば  $\text{ZrO}_2$  や  $\text{MgO}$ ）、あるいは色調調整等のために適宜配合することができる。特に  $\text{Bi}$  成分は釉薬の絶縁性を損ないにくく、かつ、添加量をそれほど高くしなくとも軟化点調整効果が十分に得られる効果がある。また、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$  あるいは  $\text{Hf}$  の配合により、耐水性が改善される。 $\text{Zr}$  成分あるいは  $\text{Hf}$  成分に関しては、釉薬層の耐水性改善効果が  $\text{Ti}$  成分に比して一層顕著である。なお、「耐水性が良好」とは、例えば粉末状の釉薬原料を水等の溶媒とともに混合し、釉薬スラリーの形で長時間放置した場合に、成分溶出による釉薬スラリーの粘性が高くなる不具合を生じにくくなるということを意味する。その結果、釉薬スラリーを絶縁体に塗布する場合に、その塗布厚さを適正化することが容易となり、また厚さのばらつきも小さくなる。その結果、釉焼により形成される釉薬層の厚さの適正化とばらつき低減とを効果的に図ることができる。また、 $\text{Sb}$  は、釉薬層中の気泡形成を抑制する効果を有する。

#### 【0028】

なお、本発明のスパークプラグの構成においては、釉薬層中における前記各成分は酸化物の形で含有されることとなるが、非晶質のガラス相を形成するなどの要因により、酸化物による存在形態を直接は同定できないことも多い。この場合は、釉薬層中における、前記酸化物換算した値での元素成分の含有量が前述の範囲のものとなっていれば、本発明の範囲に属するものとみなす。

#### 【0029】

ここで、絶縁体上に形成された釉薬層の各成分の含有量は、例えば  $\text{EPMA}$ （電子プローブ微小分析）や  $\text{XPS}$ （X線光電子分光）等の公知の微小分析方法を用いて同定できる。例えば  $\text{EPMA}$  を用いる場合、特性 X 線の測定には、波長分散方式とエネルギー分散方式のいずれを用いてもよい。また、絶縁体から釉薬層を剥離し、これを化学分析あるいはガス分析することにより組成同定する方法も

ある。

### 【0030】

また、上記釉薬層を有する本発明のスパークプラグは、絶縁体の貫通孔内において、中心電極と一体に、又は導電性結合層を間に挟んで中心電極と別体に設けられた軸状の端子金具部を備えたものとして構成できる。この場合、該スパークプラグ全体を約500℃に保持し、絶縁体を介して端子金具部と主体金具との間で通電することにより絶縁抵抗値を測定することができる。そして、高温での絶縁耐久性を確保するために、この絶縁抵抗値は200MΩ以上が確保されていることが、フラッシュオーバー等の発生を防止する上で望ましい。

### 【0031】

図6は、その測定系の一例を示すものである。すなわち、スパークプラグ100の端子金具13側に直流定電圧電源（例えば電源電圧1000V）を接続するとともに主体金具1側を接地し、加熱炉中にスパークプラグ100を配置して500℃に加熱した状態で通電を行う。例えば、電流測定用抵抗（抵抗値 $R_m$ ）を用いて通電電流値 $I_m$ を測定する場合を考えると、通電電圧を $V_S$ として、測定すべき絶縁抵抗値 $R_x$ は、 $(V_S / I_m) - R_m$ にて求めることができる（図では、通電電流値 $I_m$ を、電流測定用抵抗の両端電圧差を増幅する差動増幅器の出力により測定している）。

### 【0032】

また、絶縁体は、Al成分を $Al_2O_3$ に酸化物換算した値にて85～98mol%含有するアルミナ系絶縁材料で構成することができる。また、釉薬は、20～350℃の温度範囲における釉薬の平均の線膨張係数が、 $50 \times 10^{-7} / ^\circ C \sim 85 \times 10^{-7} / ^\circ C$ の範囲のものとなっていることが望ましい。線膨張係数がこの下限値より小さくなっていると、釉薬層に亀裂や釉飛び等の欠陥が生じやすくなる場合がある。他方、線膨張係数がこの上限値より大きくなっていると、釉薬層に貫入（クレージング）等の欠陥が生じやすくなる。なお、上記線膨張係数は、より望ましくは $60 \times 10^{-7} / ^\circ C \sim 80 \times 10^{-7} / ^\circ C$ の範囲のものとなっているのがよい。

### 【0033】



釉薬層の線膨張係数は、釉薬層と略同一組成となるように原料を配合・溶解して得たガラス質の釉薬バルク体から試料を切り出し、これを用いて公知のディラトメータ法等により測定した値により推定することができる。また、絶縁体上の釉薬層の線膨張係数は、例えばレーザ干渉計や原子間力顕微鏡等を用いて測定することが可能である。

## 【 0 0 3 4 】

絶縁体には、軸線方向中間位置においてその外周面に周方向の突出部を形成しておくことができる。そして、軸線方向において前記中心電極の先端に向かう側を前方側として、突出部に対し後方側に隣接する絶縁体本体部の基端部外周面を円筒面状に形成することができる。この場合、その基端部外周面を覆う形で釉薬層が膜厚  $7 \sim 50 \mu\text{m}$  の範囲内にて形成されていることが望ましい。

## 【 0 0 3 5 】

自動車エンジン等では、ゴムキャップを用いてスパークプラグをエンジン電装系に取り付ける方式が一般に広く採用されているが、耐フラッシュオーバー性を向上させるためには、絶縁体とゴムキャップ内面との密着性が重要である。本発明者らが鋭意検討したところ、硼珪酸ガラス系あるいはアルカリ硼珪酸ガラス系の無鉛釉薬においては、平滑な釉焼面を得る上で、釉薬層の膜厚調整が重要であることがわかった。そして、上記絶縁体本体部の基端部外周面は、特にゴムキャップとの密着性が求められることから、膜厚調整を適切に行わなければ、耐フラッシュオーバー性等を十分に確保できなくなることが判明した。そこで、第三発明のスパークプラグにおいては、上記組成の無鉛釉薬層を有する絶縁体において、本体部の基端部外周面を覆う釉薬層の膜厚を上記数値範囲に設定することにより、釉薬層の絶縁性を低下させることなく釉焼面とゴムキャップとの密着性が高められ、ひいては耐フラッシュオーバー性を向上させることができる。

## 【 0 0 3 6 】

絶縁体の当該部位における釉薬層の厚さが  $7 \mu\text{m}$  未満になると、上記組成の無鉛釉薬では均一で平滑な釉焼面を形成することが困難となり、釉焼面とゴムキャップとの密着性が損なわれて耐フラッシュオーバー性が不十分となる。また、釉薬層の厚さが  $50 \mu\text{m}$  を超えると、上記組成の無鉛釉薬では絶縁性の確保が困難と

なり、同様に耐フラッシュオーバー性低下につながる場合がある。

#### 【 0 0 3 7 】

次に、上記本発明のスパークプラグは、以下のような製造方法により製造することができる。すなわち、該方法は、釉薬の各成分源となる成分源粉末を所期の組成が得られるように配合して混合後、その混合物を 1 0 0 0 ~ 1 5 0 0 ℃ に加熱して熔融させ、その熔融物を急冷・ガラス化し粉碎した釉薬粉末を調製する釉薬粉末調製工程と、

その釉薬粉末を絶縁体の表面に堆積させて釉薬粉末堆積層を形成する釉薬粉末堆積工程と、

その絶縁体を加熱することにより、釉薬粉末堆積層を絶縁体表面に焼き付けて釉薬層となす釉焼工程と、

を含む。

#### 【 0 0 3 8 】

なお、各成分の成分源粉末としては、それら成分の酸化物（複合酸化物でもよい）の他、水酸化物、炭酸塩、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩等の各種無機系材料粉末を使用できる。これら無機系材料粉末は、いずれも加熱・熔融により酸化物に転化できるものを使用する必要がある。また、急冷は、熔融物を水中に投じる方法の他、熔融物を冷却ロール表面に噴射してフレーク状の急冷凝固物を得る方法も採用できる。

#### 【 0 0 3 9 】

釉薬粉末は、水又は溶媒中に分散させることにより釉薬スラリーとして使用可能であり、例えば、釉薬スラリーを絶縁体表面に塗布し乾燥することで、釉薬粉末堆積層を該釉薬スラリーの塗布層として形成できる。なお、釉薬スラリーを絶縁体表面に塗布する方法としては、釉薬スラリーを噴霧ノズルから絶縁体表面に噴霧する方法を用いると、均一な厚さの釉薬粉末堆積層を簡単に形成でき、その塗布厚さの調整も容易である。

#### 【 0 0 4 0 】

釉薬スラリーには、形成した釉薬粉末堆積層の形状保持力を高める目的で、適量の粘土鉱物や有機バインダーを配合できる。粘土鉱物は、含水アルミノケイ酸

塩を主体に構成されるものを使用でき、例えばアロフェン、イモゴライト、ヒシ  
ンゲライト、スメクタイト、カオリナイト、ハロイサイト、モンモリロナイト、  
イライト、バーミキュライト、ドロマイト等（あるいはそれらの合成物）の1種  
又は2種以上を主体とするものを使用できる。また、含有される酸化物系成分の  
観点においては、 $\text{SiO}_2$ 及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ に加え、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 及び $\text{K}_2\text{O}$ 等の1種又は2種以上を主に含有するものを使用  
することができる。

## 【0041】

本発明のスパークプラグは、絶縁体の軸方向に形成された貫通孔に対し、その  
一方の端部側に端子金具が固定され、同じく他方の端部側に中心電極が固定され  
るとともに、該貫通孔内において端子金具と中心電極との間に、それらを電氣的  
に接合するための、主にガラスと導電性材料との混合物からなる焼結導電材料部  
（例えば導電性ガラスシール層や抵抗体）が形成されたものとして構成できる。  
これを製造する場合、次のような工程を含む方法を採用できる。

- ・組立体製造工程：絶縁体の貫通孔に対し、その一方の端部側に端子金具が配置  
され、同じく他方の端部側に中心電極が配置されるとともに、該貫通孔内におい  
て端子金具と中心電極との間に、ガラス粉末と導電性材料粉末とを主体とする焼  
結導電材料原料粉末の充填層を形成した組立体を製造する。

- ・釉焼工程：絶縁体の表面に釉薬粉末堆積層を形成した状態の組立体を、 $800 \sim 950^\circ\text{C}$ の温度範囲に加熱して、釉薬粉末堆積層を絶縁体表面に焼き付けて釉  
薬層となす工程と、充填層中のガラス粉末を軟化させる工程とを同時に行う。

- ・プレス工程：その加熱された組立体において、貫通孔内にて中心電極と端子金  
具とを相対的に接近させることにより、充填層をそれら中心電極と端子金具との  
間でプレスして焼結導電材料部となす。

## 【0042】

この場合、焼結導電材料部により端子金具と中心電極とが電氣的に接合される  
とともに、絶縁体貫通孔の内面とそれら端子金具及び中心電極との間が封着（シ  
ール）される。従って、上記釉焼工程がガラスシール工程を形成することになる  
。該方法では、ガラスシール工程と釉焼工程とが同時になされるので効率的であ

る。また、前述の釉薬を用いるため釉焼温度を800～950℃と低くできるので、中心電極や端子金具の酸化による製造不良が発生しにくく、スパークプラグの製品歩留まりが向上する。ただし、釉焼工程を先に行っておいて、その後にガラスシール工程を行うようにすることもできる。

#### 【0043】

釉薬層の軟化点は、例えば600～700℃の範囲で調整するのがよい。軟化点が700℃を超えると、ガラスシール工程に釉焼工程を兼用させる場合に950℃以上の釉焼温度が必要となり、中心電極や端子金具の酸化が進みやすくなる。他方、軟化点が600℃未満になると、釉焼温度も800℃未満の低温に設定する必要が生ずる。この場合、良好なガラスシール状態が得られるよう、焼結導電材料部に使用するガラスも軟化点の低いものを使用しなければならなくなる。その結果、完成したスパークプラグが比較的高温の環境下で長時間使用された場合に、焼結導電材料部中のガラスが変質しやすくなるため、例えば焼結導電材料部が抵抗体を含む場合には、その負荷寿命特性などの性能の劣化につながる場合がある。

#### 【0044】

なお、釉薬層の軟化点は、例えば釉薬層を絶縁体から剥離して加熱しながら示差熱分析を行い、屈状点を表す最初の吸熱ピークの次に現われるピーク（すなわち第2番目に発生する吸熱ピーク）の温度をもって該軟化点とする。また、絶縁体表面に形成された釉薬層の軟化点については、釉薬層中の各成分の含有量をそれぞれ分析して酸化物換算した組成を算出し、この組成とほぼ等しくなるように、各被酸化元素成分の酸化物原料を配合・溶解後、急冷してガラス試料を得、そのガラス試料の軟化点をもって当該形成された釉薬層の軟化点を推定することもできる。

#### 【0045】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面に示すいくつかの実施例を参照して説明する。図1は、本発明の第一の構成に係るスパークプラグの一実施例を示す。該スパークプラグ100は、筒状の主体金具1、先端部21が突出するようにその主体

金具 1 の内側に嵌め込まれた絶縁体 2、先端に形成された発火部 3 1 を突出させた状態で絶縁体 2 の内側に設けられた中心電極 3、及び主体金具 1 に一端が溶接等により結合されるとともに他端側が側方に曲げ返されて、その側面が中心電極 3 の先端部と対向するように配置された接地電極 4 等を備えている。また、接地電極 4 には上記発火部 3 1 に対向する発火部 3 2 が形成されており、それら発火部 3 1 と、対向する発火部 3 2 との間の隙間が火花放電ギャップ g とされている。

## 【0046】

主体金具 1 は、低炭素鋼等の金属により円筒状に形成されており、スパークプラグ 100 のハウジングを構成するとともに、その外周面には、プラグ 100 を図示しないエンジンブロックに取り付けるためのねじ部 7 が形成されている。なお、1 e は、主体金具 1 を取り付ける際に、スパナやレンチ等の工具を係合させる工具係合部であり、六角状の軸断面形状を有している。

## 【0047】

また、絶縁体 2 の軸方向には貫通孔 6 が形成されており、その一方の端部側に端子金具 1 3 が固定され、同じく他方の端部側に中心電極 3 が固定されている。また、該貫通孔 6 内において端子金具 1 3 と中心電極 3 との間に抵抗体 1 5 が配置されている。この抵抗体 1 5 の両端部は、導電性ガラスシール層 1 6、1 7 を介して中心電極 3 と端子金具 1 3 とにそれぞれ電氣的に接続されている。これら抵抗体 1 5 と導電性ガラスシール層 1 6、1 7 とが焼結導電材料部を構成している。なお、抵抗体 1 5 は、ガラス粉末と導電材料粉末（及び必要に応じてガラス以外のセラミック粉末）との混合粉末を原料とし、後述のガラスシール工程においてこれを加熱・プレスすることにより得られる抵抗体組成物で構成される。なお、抵抗体 1 5 を省略して、一層の導電性ガラスシール層により端子金具 1 3 と中心電極 3 とを一体化した構成としてもよい。

## 【0048】

絶縁体 2 は、内部に自身の軸方向に沿って中心電極 3 を嵌め込むための貫通孔 6 を有し、全体が以下の絶縁材料により構成されている。すなわち、該絶縁材料はアルミナを主体に構成され、Al 成分を、 $Al_2O_3$  に換算した値にて 85～

98mol%（望ましくは90～98mol%）含有するアルミナ系セラミック焼結体として構成される。

【0049】

A1以外の成分の具体的な組成としては下記のようなものを例示できる。

Si成分： $\text{SiO}_2$ 換算値で1.50～5.00mol%；

Ca成分： $\text{CaO}$ 換算値で1.20～4.00mol%；

Mg成分： $\text{MgO}$ 換算値で0.05～0.17mol%；

Ba成分： $\text{BaO}$ 換算値で0.15～0.50mol%；

B成分： $\text{B}_2\text{O}_3$ 換算値で0.15～0.50mol%。

【0050】

絶縁体2の軸方向中間には、周方向外向きに突出する突出部2eが例えばフランジ状に形成されている。そして、絶縁体2には、中心電極3（図1）の先端に向かう側を前方側として、該突出部2eよりも後方側がこれよりも細径に形成された本体部2bとされている。一方、突出部2eの前方側にはこれよりも細径の第一軸部2gと、その第一軸部2gよりもさらに細径の第二軸部2iがこの順序で形成されている。なお、本体部2bの外周面後端部にはコルゲーション部2cが形成されている。また、第一軸部2gの外周面は略円筒状とされ、第二軸部2iの外周面は先端に向かうほど縮径する略円錐面状とされている。

【0051】

他方、中心電極3の軸断面径は抵抗体15の軸断面径よりも小さく設定されている。そして、絶縁体2の貫通孔6は、中心電極3を挿通させる略円筒状の第一部分6aと、その第一部分6aの後方側（図面上方側）においてこれよりも大径に形成される略円筒状の第二部分6bとを有する。端子金具13と抵抗体15とは第二部分6b内に収容され、中心電極3は第一部分6a内に挿通される。中心電極3の後端部には、その外周面から外向きに突出して電極固定用凸部3cが形成されている。そして、上記貫通孔6の第一部分6aと第二部分6bとは、図3（a）の第一軸部2g内において互いに接続しており、その接続位置には、中心電極3の電極固定用凸部3cを受けるための凸部受け面6cがテーパ面あるいはアール面状に形成されている。

## 【 0 0 5 2 】

また、第一軸部 2 g と第二軸部 2 i との接続部 2 h の外周面は段付面とされ、これが主体金具 1 の内面に形成された主体金具側係合部としての凸状部 1 c とリング状の板パッキン 6 3 を介して係合することにより、軸方向の抜止めがなされている。他方、主体金具 1 の後方側開口部内面と、絶縁体 2 の外面との間には、フランジ状の突出部 2 e の後方側周縁と係合するリング状の線パッキン 6 2 が配置され、そのさらに後方側にはタルク等の充填層 6 1 を介してリング状の線パッキン 6 0 が配置されている。そして、絶縁体 2 を主体金具 1 に向けて前方側に押し込み、その状態で主体金具 1 の開口縁をパッキン 6 0 に向けて内側に加締めることにより加締め部 1 d が形成され、主体金具 1 が絶縁体 2 に対して固定されている。

## 【 0 0 5 3 】

図 3 (a) 及び図 3 (b) は絶縁体 2 のいくつかの例を示すものである。その各部の寸法を以下に例示する。

- ・全長 L1 : 30 ~ 75 mm。
- ・第一軸部 2 g の長さ L2 : 0 ~ 30 mm (ただし、突出部 2 e との接続部 2 f を含まず、第二軸部 2 i との接続部 2 h を含む)。
- ・第二軸部 2 i の長さ L3 : 2 ~ 27 mm。
- ・本体部 2 b の外径 D1 : 9 ~ 13 mm。
- ・突出部 2 e の外径 D2 : 11 ~ 16 mm。
- ・第一軸部 2 g の外径 D3 : 5 ~ 11 mm。
- ・第二軸部 2 i の基端部外径 D4 : 3 ~ 8 mm。
- ・第二軸部 2 i の先端部外径 D5 (ただし、先端面外周縁にアールないし面取りが施される場合は、中心軸線 O を含む断面において、該アール部ないし面取部の基端位置における外径を指す) : 2.5 ~ 7 mm。
- ・貫通孔 6 の第二部分 6 b の内径 D6 : 2 ~ 5 mm。
- ・貫通孔 6 の第一部分 6 a の内径 D7 : 1 ~ 3.5 mm。
- ・第一軸部 2 g の肉厚 t1 : 0.5 ~ 4.5 mm。
- ・第二軸部 2 i の基端部肉厚 t2 (中心軸線 O と直交する向きにおける値) : 0

・ 3 ～ 3. 5 mm。

・ 第二軸部 2 i の先端部肉厚  $t_3$  (中心軸線 O と直交する向きにおける値 ; ただし、先端面外周縁にアールないし面取りが施される場合は、中心軸線 O を含む断面において、該アール部ないし面取部の基端位置における肉厚を指す) : 0. 2 ～ 3 mm。

・ 第二軸部 2 i の平均肉厚  $t_A$  (  $(t_2 + t_3) / 2$  ) : 0. 25 ～ 3. 25 mm

。

#### 【 0 0 5 4 】

また、図 1 において、絶縁体 2 の主体金具 1 の後方側に突出している部分 2 k の長さ  $L_Q$  は、23 ～ 27 mm (例えば 25 mm 程度) である。さらに、絶縁体 2 の中心軸線 O を含む縦断面を取ったときに、絶縁体 2 の突出部分 2 k の外周面において、主体金具 1 の後端縁に対応する位置から、コルゲーション 2 c を経て絶縁体 2 の後端縁に至るまでの、その断面外形線に沿って測った長さ  $L_P$  は 26 ～ 32 mm (例えば 29 mm 程度) である。

#### 【 0 0 5 5 】

なお、図 3 (a) に示す絶縁体 2 における上記各部寸法は、例えば以下の通りである :  $L_1$  = 約 60 mm、 $L_2$  = 約 10 mm、 $L_3$  = 約 14 mm、 $D_1$  = 約 11 mm、 $D_2$  = 約 13 mm、 $D_3$  = 約 7. 3 mm、 $D_4$  = 5. 3 mm、 $D_5$  = 4. 3 mm、 $D_6$  = 3. 9 mm、 $D_7$  = 2. 6 mm、 $t_1$  = 3. 3 mm、 $t_2$  = 1. 4 mm、 $t_3$  = 0. 9 mm、 $t_A$  = 1. 15 mm。

#### 【 0 0 5 6 】

また、図 3 (b) に示す絶縁体 2 は、第一軸部 2 g 及び第二軸部 2 i がそれぞれ、図 3 (a) に示すものと比較してやや大きい外径を有している。各部の寸法は、例えば以下の通りである :  $L_1$  = 約 60 mm、 $L_2$  = 約 10 mm、 $L_3$  = 約 14 mm、 $D_1$  = 約 11 mm、 $D_2$  = 約 13 mm、 $D_3$  = 約 9. 2 mm、 $D_4$  = 6. 9 mm、 $D_5$  = 5. 1 mm、 $D_6$  = 3. 9 mm、 $D_7$  = 2. 7 mm、 $t_1$  = 3. 3 mm、 $t_2$  = 2. 1 mm、 $t_3$  = 1. 2 mm、 $t_A$  = 1. 65 mm。

#### 【 0 0 5 7 】

次に、図 2 に示すように、絶縁体 2 の表面、具体的にはコルゲーション部 2 c



を含む本体部 2 b の外周面に釉薬層 2 d が形成されている。釉薬層 2 d の形成厚さは  $7 \sim 150 \mu\text{m}$ 、望ましくは  $10 \sim 50 \mu\text{m}$  とされる。なお、図 1 に示すように、本体部 2 b に形成された釉薬層 2 d は、その軸方向前方側が主体金具 1 の内側に所定長入り込む形で形成される一方、後方側は本体部 2 b の後端縁位置まで延びている。

## 【0058】

次に、釉薬層 2 d は、課題を解決するための手段及び作用・効果の欄にて説明した本発明の少なくともいずれかの組成を有するものである。各成分の組成範囲の臨界的意味については、既に詳細に説明済みであるからここでは繰り返さない。また、絶縁体本体部 2 b の基端部（主体金具 1 から後方に突出している部分の、コルゲーション部 2 c が付与されていない円筒状の外周面を呈する部分）外周面における釉薬層 2 d の厚さ  $t_g$  (平均値) は  $7 \sim 50 \mu\text{m}$  である。コルゲーション部 2 c は省略することもでき、この場合は、主体金具 1 の後端縁を基点として本体部 1 b の突出長さ  $L_Q$  の 50% までの部分の外周面における釉薬層 2 d の厚さ（平均値）を  $t_1$  とみなす。

## 【0059】

次に、接地電極 4 及び中心電極 3 の本体部 3 a は Ni 合金等で構成されている。また、中心電極 3 の本体部 3 a の内部には、放熱促進のために Cu あるいは Cu 合金等で構成された芯材 3 b が埋設されている。一方、上記発火部 3 1 及び対向する発火部 3 2 は、Ir、Pt 及び Rh の 1 種又は 2 種以上を主成分とする貴金属合金を主体に構成される。中心電極 3 の本体部 3 a は先端側が縮径されるときにその先端面が平坦に構成され、ここに上記発火部を構成する合金組成からなる円板状のチップを重ね合わせ、さらにその接合面外縁部に沿ってレーザー溶接、電子ビーム溶接、抵抗溶接等により溶接部 W を形成してこれを固着することにより発火部 3 1 が形成される。また、対向する発火部 3 2 は、発火部 3 1 に対応する位置において接地電極 4 にチップを位置合わせし、その接合面外縁部に沿って同様に溶接部 W を形成してこれを固着することにより形成される。なお、これらチップは、例えば表記組成となるように各合金成分を配合・溶解することにより得られる溶解材、又は合金粉末あるいは所定比率で配合された金属単体成分

粉末を成形・焼結することにより得られる焼結材により構成することができる。  
なお、発火部 31 及び対向する発火部 32 は少なくとも一方を省略する構成としてもよい。

## 【0060】

上記スパークプラグ 100 は、例えば下記のような方法で製造される。まず、絶縁体 2 であるが、これは原料粉末として、アルミナ粉末と、Si 成分、Ca 成分、Mg 成分、Ba 成分及び B 成分の各成分源粉末を、焼成後に酸化物換算にて前述の組成となる所定の比率で配合し、所定量の結合剤（例えば PVA）と水とを添加・混合して成形用素地スラリーを作る。なお、各成分源粉末は、例えば Si 成分は  $\text{SiO}_2$  粉末、Ca 成分は  $\text{CaCO}_3$  粉末、Mg 成分は  $\text{MgO}$  粉末、Ba 成分が  $\text{BaCO}_3$  あるいは  $\text{BaSO}_4$ 、B 成分が  $\text{H}_3\text{BO}_3$  粉末の形で配合できる。なお、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  は溶液の形で配合してもよい。

## 【0061】

成形用素地スラリーは、スプレードライ法等により噴霧乾燥されて成形用素地造粒物とされる。そして、成形用素地造粒物をラバープレス成形することにより、絶縁体の原形となるプレス成形体を作る。成形体は、さらに外面側をグラインダ切削等により加工して、図 1 の絶縁体 2 に対応した外形形状に仕上げられ、次いで温度  $1400 \sim 1600^\circ\text{C}$  で焼成されて絶縁体 2 となる。

## 【0062】

他方、釉薬スラリーの調製を以下のようにして行う。

まず、Si、B、Zn、Ba、及びアルカリ金属成分（Na、K、Li）等の各成分源となる成分源粉末（例えば、Si 成分は  $\text{SiO}_2$  粉末、B 成分は  $\text{H}_3\text{BO}_3$  粉末、Zn は  $\text{ZnO}$  粉末、Ba 成分は  $\text{BaCO}_3$  あるいは  $\text{BaSO}_4$  粉末、Na は  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  粉末、K は  $\text{K}_2\text{CO}_3$  粉末、Li は  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  粉末）を、所定の組成が得られるように配合して混合する。次いで、その混合物を  $1000 \sim 1500^\circ\text{C}$  に加熱して溶融させ、その溶融物を水中に投じて急冷・ガラス化し、さらに粉砕することにより釉薬粉末を作る。そして、この釉薬粉末にカオリン、珪目粘土等の粘土鉱物と有機バインダーとを適量配合し、さらに水を加えて混合することにより釉薬スラリーを得る。

## 【 0 0 6 3 】

そして、図 7 に示すように、この釉薬スラリー S を噴霧ノズル N から絶縁体 2 の必要な表面に噴霧・塗布することにより、釉薬粉末堆積層としての釉薬スラリー塗布層 2 d' を形成し、これを乾燥する。

## 【 0 0 6 4 】

次に、この釉薬スラリー塗布層 2 d' を形成した絶縁体 2 への、中心電極 3 と端子金具 1 3 との組付け、及び抵抗体 1 5 と導電性ガラスシール層 1 6, 1 7 との形成工程の概略は以下の通りである。まず、図 8 ( a ) に示すように、絶縁体 2 の貫通孔 6 に対し、その第一部分 6 a に中心電極 3 を挿入した後、( b ) に示すように導電性ガラス粉末 H を充填する。そして、( c ) に示すように、貫通孔 6 内に押さえ棒 2 8 を挿入して充填した粉末 H を予備圧縮し、第一の導電性ガラス粉末層 2 6 を形成する。次いで抵抗体組成物の原料粉末を充填して同様に予備圧縮し、さらに導電性ガラス粉末を充填して予備圧縮を行うことにより、図 8 ( d ) に示すように、中心電極 3 側（下側）から貫通孔 6 内には、第一の導電性ガラス粉末層 2 6、抵抗体組成物粉末層 2 5 及び第二の導電性ガラス粉末層 2 7 が積層された状態となる。

## 【 0 0 6 5 】

そして、図 9 ( a ) に示すように、貫通孔 6 に端子金具 1 3 を上方から配置した組立体 P A を形成する。この状態で加熱炉に挿入してガラス軟化点以上である 8 0 0 ~ 9 5 0 ℃ の所定温度に加熱し、その後、端子金具 1 3 を貫通孔 6 内へ中心電極 3 と反対側から軸方向に圧入して積層状態の各層 2 5 ~ 2 7 を軸方向にプレスする。これにより、同図 ( b ) に示すように、各層は圧縮・焼結されてそれぞれ導電性ガラスシール層 1 6、抵抗体 1 5 及び導電性ガラスシール層 1 7 となる（以上、ガラスシール工程）。

## 【 0 0 6 6 】

ここで、釉薬スラリー塗布層 2 d' に含まれる釉薬粉末の軟化点を 6 0 0 ~ 7 0 0 ℃ としておけば、図 9 に示すように、釉薬スラリー塗布層 2 d' を、上記ガラスシール工程における加熱により同時に釉焼して釉薬層 2 d とすることができる。また、ガラスシール工程の加熱温度として 8 0 0 ~ 9 5 0 ℃ の比較的低い温

度を採用することで、中心電極3や端子金具13の表面への酸化も生じにくくなる。

## 【0067】

また、加熱炉（釉焼炉も兼ねる）としてバーナー式のガス炉を用いると、加熱雰囲気には燃焼生成物である水蒸気が比較的多く含まれる。このとき、釉薬組成としてB成分の含有量を40mol%以下に留めたものを使用することにより、そのような水蒸が多く存在する雰囲気下においても、釉焼時の流動性が確保できて、しかも平滑で均質であり、かつ絶縁性も良好な釉薬層形成が可能となる。

## 【0068】

こうしてガラスシール工程が完了した組立体PAには、主体金具1や接地電極4等が組み付けられて、図1に示すスパークプラグ100が完成する。スパークプラグ100は、そのねじ部7においてエンジンブロックに取り付けられ、燃焼室に供給される混合気への着火源として使用される。ここで、スパークプラグ100への高圧ケーブルあるいはイグニッションコイルの装着は、図1に仮想線で示すように、絶縁体2の本体部2bの外周面を覆うゴムキャップ（例えばシリコンゴム等で構成される）RCを用いて行われる。このゴムキャップRCの孔径は、本体部2bの外径D1（図3）よりも0.5～1.0mm程度小さいものが使用される。本体部2bは孔を弾性的に拡張しつつその基端部まで覆われるようにこれに押し込まれる。その結果、ゴムキャップRCは、孔内面において本体部2bの基端部外周面に密着し、フラッシュオーバー等を防止するための絶縁被覆として機能する。

## 【0069】

なお、本発明のスパークプラグは図1に示すタイプのものに限らず、例えば図4に示すように、接地電極4の先端を中心電極3の側面と対向させてそれらの間に火花ギャップgを形成したものであってもよい。また、図5に示すように、スパークプラグ100を、絶縁体2の先端部を中心電極3の側面と接地電極4の先端面との間に進入させたセミ沿面放電型スパークプラグとして構成してもよい。

## 【0070】

## 【実験例】

本発明の効果を確認するために、以下の実験を行なった。

(実験例 1)

絶縁体 2 を次のようにして作製した。まず、原料粉末として、アルミナ粉末（アルミナ 95 mol %、Na 含有量（Na<sub>2</sub>O 換算値）0.1 mol %、平均粒径 3.0 μm）に対し、SiO<sub>2</sub>（純度 99.5 %、平均粒径 1.5 μm）、CaCO<sub>3</sub>（純度 99.9 %、平均粒径 2.0 μm）、MgO（純度 99.5 %、平均粒径 2 μm）、BaCO<sub>3</sub>（純度 99.5 %、平均粒径 1.5 μm）、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>（純度 99.0 %、平均粒径 1.5 μm）、ZnO（純度 99.5 %、平均粒径 2.0 μm）、を所定比率にて配合するとともに、この配合した粉末総量を 100 質量部として、親水性バインダとしての PVA を 3 質量部と、水 103 質量部とを加えて湿式混合することにより、成形用素地スラリーを作製した。

【0071】

次いで、これら組成の異なるスラリーをそれぞれスプレードライ法により乾燥して、球状の成形用素地造粒物を調製した。なお、造粒物は、ふるいにより粒径 50 ~ 100 μm に整粒している。そして、この造粒物を、公知のラバープレス法により圧力 50 MPa にて成形し、その成形体の外周面にグラインダ研削を施して所定の絶縁体形状に加工するとともに、温度 1550 °C で焼成することにより絶縁体 2 を得た。なお、蛍光 X 線分析により、絶縁体 2 は下記の組成を有していることがわかった：

Al 成分：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 換算値で 94.9 mol %；

Si 成分：SiO<sub>2</sub> 換算値で 2.4 mol %；

Ca 成分：CaO 換算値で 1.9 mol %；

Mg 成分：MgO に換算値で 0.1 mol %；

Ba 成分：BaO に換算値で 0.4 mol %；

B 成分：B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 換算値で 0.3 mol %。

【0072】

また、図 3 (a) を援用して示す絶縁体 2 の各部寸法は以下の通りである：L1 = 約 60 mm、L2 = 約 8 mm、L3 = 約 14 mm、D1 = 約 10 mm、D2 = 約 13 mm、D3 = 約 7 mm、D4 = 5.5 mm、D5 = 4.5 mm、D6 = 4 mm、

$D7 = 2.6 \text{ mm}$ 、 $t1 = 1.5 \text{ mm}$ 、 $t2 = 1.45 \text{ mm}$ 、 $t3 = 1.25 \text{ mm}$ 、 $tA = 1.35 \text{ mm}$ 。さらに、図 1 を援用して示すと、絶縁体 2 の主体金具 1 の後方側に突出している部分 2 k の長さ  $LQ$  は  $25 \text{ mm}$  であり、絶縁体 2 の中心軸線  $O$  を含む縦断面を取ったときに、絶縁体 2 の突出部分 2 k の外周面において、主体金具 1 の後端縁に対応する位置から、コルゲーション 2 c を経て絶縁体 2 の後端縁に至るまでの、その断面外形線に沿って測った長さ  $LP$  は  $29 \text{ mm}$  である。

### 【0073】

次に、釉薬スラリーを次のようにして調製した。まず、原料として  $\text{SiO}_2$  (純度 99.5%)、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  粉末 (純度 98.5%)、 $\text{ZnO}$  粉末 (純度 99.5%)、 $\text{BaSO}_4$  粉末 (純度 99.5%)、 $\text{SrCO}_3$  粉末 (純度 99%)、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  粉末 (純度 99.5%)、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  粉末 (純度 99%)、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  粉末 (純度 99%)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末 (純度 99.5%)、 $\text{MoO}_3$  粉末 (純度 99%)、 $\text{ZrO}_2$  粉末 (純度 99.5%)、 $\text{CaO}$  粉末 (純度 99.5%)、 $\text{MgO}$  粉末 (純度 99.5%)、 $\text{TiO}_2$  粉末 (純度 99.5%)、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  粉末 (純度 99%)、 $\text{SnO}_2$  粉末 (純度 99.5%)、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$  粉末 (純度 99%) 及び  $\text{P}_2\text{O}_5$  粉末 (純度 99%) を各種比率で配合し、その混合物を  $1000 \sim 1500^\circ\text{C}$  に加熱して熔融させ、その熔融物を水中に投じて急冷・ガラス化し、さらにアルミナ製ポットミルにより粒径  $50 \mu\text{m}$  以下に粉碎することにより釉薬フリットを作製した。そして、この釉薬フリット 100 質量部に対し粘土鉱物としてのニュージーランドカオリンを 3 質量部、及び有機バインダーとしての PVA を 2 質量部配合し、さらに水を 100 質量部加えて混合することにより釉薬スラリーを得た。

### 【0074】

この釉薬スラリーを、図 7 のように噴霧ノズルより絶縁体 2 の表面に噴霧後、乾燥して釉薬スラリー塗布層 2 d' を形成した。なお、乾燥後の釉薬の塗布厚さは  $100 \mu\text{m}$  程度である。この絶縁体 2 を用いて、図 8 ～ 図 9 を用いて既に説明した方法により、図 1 に示すスパークプラグ 100 を各種作成した。ただし、ねじ部 7 の外径は  $14 \text{ mm}$  とした。また、抵抗体 15 の原料粉末としては  $\text{B}_2\text{O}_3$

-SiO<sub>2</sub>-BaO-Li<sub>2</sub>O系ガラス、ZrO<sub>2</sub>粉末、カーボンブラック粉末、TiO<sub>2</sub>粉末、金属Al粉末を、導電性ガラスシール層16, 17の原料粉末としてはB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O系ガラス、Cu粉末、Fe粉末、Fe-B粉末をそれぞれ用い、ガラスシール時の加熱温度、すなわち釉焼温度は900℃にて行った。なお、各絶縁体2の表面に形成された釉薬層2dの厚さはおおむね20μm程度であった。

## 【0075】

他方、粉碎せずに塊状に凝固させた釉薬試料も作製した。なお、この塊状の釉薬試料は、X線回折によりガラス化（非晶質化）したものであることを確認した。これを用いて下記の実験を行った。

①化学組成分析：蛍光X線分析による。各試料毎の分析値（酸化物換算した値による）を表1～表4に示している。なお、絶縁体2の表面に形成された釉薬層2dの各組成をEPMA法により測定したが、該塊状試料を用いて測定した分析値とほぼ一致していることが確認できた。

②熱膨張係数：塊状試料から寸法5mm×5mm×10mmの測定試料を切り出し、公知のディラトメータ法により20℃から350℃までの平均値として測定している。また、絶縁体2からも上記寸法の測定試料を切り出し、同様の測定を行ったところ、その値は $73 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であった。

③軟化点：粉末試料50mgを加熱しながら示差熱分析を行い、室温より測定開始し、第2番目の吸熱ピークとなった温度を軟化点として測定した。

## 【0076】

また、各スパークプラグについては、500℃での絶縁抵抗測定を、図6を用いて既に説明した方法により通電電圧1000Vにて行った。また、絶縁体2に対する釉薬層2dの形成状態を目視にて観察した。以上の結果を表1～表4に示す。

## 【0077】

【表1】

		1	2	3	4	5	6*	7*
組成 (mol%)	SiO <sub>2</sub>	43.0	43.0	43.0	43.0	43.0	41.0	38.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	22.0
	ZnO	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	15.0	16.0
	BaO	7.0	—	3.5	3.5	3.5	9.0	7.0
	SrO	—	7.0	—	—	3.5	—	—
	Na <sub>2</sub> O	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.0	4.0
	K <sub>2</sub> O	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	3.0	8.0
	Li <sub>2</sub> O	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	3.0	5.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	1.0	—
	MoO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—
	ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	1.0	—
	CaO	—	—	3.5	—	—	—	—
	MgO	—	—	—	3.5	—	—	—
	TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—
	SnO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—
	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	—	—
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	—	—
	合計	100	100	100	100	100	100	100
	R <sub>2</sub> O	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	8.0	17.0
	K / (Na+K+Li)	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.38	0.47
	Li / (Na+K+Li)	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.38	0.29
ZnO+BaO及び 又はSrO		18.0	18.0	14.5	14.5	18.0	24.0	23.0
(B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZnO) / (REO+R <sub>2</sub> O)		2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.35	1.58
軟化点 (°C)		650	650	660	660	650	680	600
熱膨張係数 × 10 <sup>-7</sup>		70.0	69.0	68.0	68.0	70.0	45.0	85.0
500°C絶縁抵抗 (MΩ)		1000	1000	1000	1000	1000	1800	100
外観		良好	良好	良好	良好	良好	釉 チヂレ	良好

\*は本発明の範囲外であることを示す。

【0078】



【表2】

		8*	9	10	11*	12*	13*	14
組成 (mol%)	SiO <sub>2</sub>	43.0	54.0	36.0	60.0	30.0	36.0	39.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.0	21.0	30.0	18.0	33.0	40.0	26.5
	ZnO	11.0	6.0	12.0	6.0	11.0	8.0	11.0
	BaO	9.0	7.0	7.0	5.0	10.0	4.0	7.0
	SrO	—	—	—	—	—	—	—
	Na <sub>2</sub> O	4.0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	6.0
	K <sub>2</sub> O	8.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	Li <sub>2</sub> O	5.0	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	2.0	—	3.0	1.0	1.0
	MoO <sub>3</sub>	—	—	1.0	—	1.0	—	—
	ZrO <sub>2</sub>	—	1.0	1.0	—	1.0	—	1.0
	CaO	—	—	—	—	—	—	—
	MgO	—	—	—	—	—	—	—
	TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—
	SnO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—
	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	—	—
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	—	—
	合計	100	100	100	100	100	100	100
R <sub>2</sub> O		17.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	14.5
K / (Na+K+Li)		0.47	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.28
Li / (Na+K+Li)		0.29	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.31
ZnO+BaO及び 又はSrO		20.0	13.0	19.0	11.0	21.0	12.0	18.0
(B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZnO) / (REO+R <sub>2</sub> O)		1.19	1.50	2.33	1.50	2.10	3.20	1.74
軟化点 (°C)		620	660	640	710	620	615	620
熱膨張係数 × 10 <sup>-7</sup>		90.0	72.0	66.0	68.0	74.0	60.0	71.0
500°C絶縁抵抗 (MΩ)		250	1200	800	1400	150	950	700
外観		貫入	良好	良好	釉溶け 不足	良好	釉 チヂレ	良好

\*は本発明の範囲外であることを示す。

【0079】

【表 3】

	15	16	17	18	19	20	21
組成 (mol%)	SiO <sub>2</sub>	39.0	37.0	37.0	37.0	37.0	39.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.5	28.5	28.5	28.5	28.5	26.5
	ZnO	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
	BaO	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	SrO	—	—	—	—	—	—
	Na <sub>2</sub> O	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	7.0
	K <sub>2</sub> O	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	5.0
	Li <sub>2</sub> O	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	2.5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	MoO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—
	ZrO <sub>2</sub>	1.0	—	—	—	—	1.0
	CaO	—	—	—	—	—	—
	MgO	—	—	—	—	—	—
	TiO <sub>2</sub>	—	1.0	—	—	—	—
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	1.0	—	—	—
	SnO <sub>2</sub>	—	—	—	1.0	—	—
	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	1.0	—
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	1.0
	合計	100	100	100	100	100	100
R <sub>2</sub> O	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5
K / (Na+K+Li)	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.34
Li / (Na+K+Li)	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.17
ZnO+BaO及び 又はSrO	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
(B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZnO) / (REO+R <sub>2</sub> O)	1.74	1.84	1.84	1.84	1.84	1.84	1.74
軟化点 (℃)	625	625	610	620	615	620	620
熱膨張係数 × 10 <sup>-7</sup>	73.0	73.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0
500℃絶縁抵抗 (MΩ)	900	900	900	900	900	900	300
外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	微小な 発泡

【0080】

【表4】

		22	23	24	25
組成 (mol%)	SiO <sub>2</sub>	39.0	39.0	57.0	35.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.5	28.5	24.5	18.0
	ZnO	11.0	11.0	3.0	17.0
	BaO	7.0	7.0	4.0	14.0
	SrO	—	—	—	—
	Na <sub>2</sub> O	1.0	1.0	2.5	4.0
	K <sub>2</sub> O	13.5	5.5	4.0	5.0
	Li <sub>2</sub> O	—	8.0	4.5	5.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	1.0
	MoO <sub>3</sub>	—	—	—	—
	ZrO <sub>2</sub>	—	—	1.0	1.0
	CaO	—	—	—	—
	MgO	—	—	—	—
	TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—
	SnO <sub>2</sub>	—	—	—	—
	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—
	合計	100	100	100	100
R <sub>2</sub> O		14.5	14.5	11.0	14.0
K / (Na+K+Li)		0.93	0.38	0.36	0.36
Li / (Na+K+Li)		0.00	0.55	0.41	0.36
ZnO+BaO及び 又はSrO		18.0	18.0	7.0	31.0
(B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZnO) / (REO+R <sub>2</sub> O)		1.84	1.84	1.80	1.25
軟化点 (°C)		640	615	650	620
熱膨張係数×10 <sup>-7</sup>		78.0	70.0	68.0	74.0
500°C絶縁抵抗 (MΩ)		1800	500	600	700
外観		微小な 泡残り	微小な チヂレ	微小な 溶不足	微小な 白濁

【0081】

この結果によると、前記した本発明の釉薬組成を選択することにより、Pbを

ほとんど含有せず、また、アルカリ金属成分を釉焼時の流動性確保に十分な量で含有させたにもかかわらず、十分な絶縁性能が確保されていることがわかる。また、釉焼面の外観もおおむね良好である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のスパークプラグの一例を示す全体正面断面図。

【図 2】

絶縁体の外観を釉薬層とともに示す正面図。

【図 3】

絶縁体のいくつかの実施例を示す縦断面図。

【図 4】

本発明のスパークプラグの別例を示す全体正面図。

【図 5】

本発明のスパークプラグのさらに別の例を示す全体正面図。

【図 6】

スパークプラグの絶縁抵抗値の測定方法を示す説明図。

【図 7】

釉薬スラリー塗布層の形成工程の説明図。

【図 8】

ガラスシール工程の説明図。

【図 9】

図 8 に続く説明図。

【符号の説明】

- 1 主体金具
- 2 絶縁体
- 2 d 釉薬層
- 2 d' 釉薬スラリー塗布層（釉薬粉末堆積層）
- 3 中心電極
- 4 接地電極

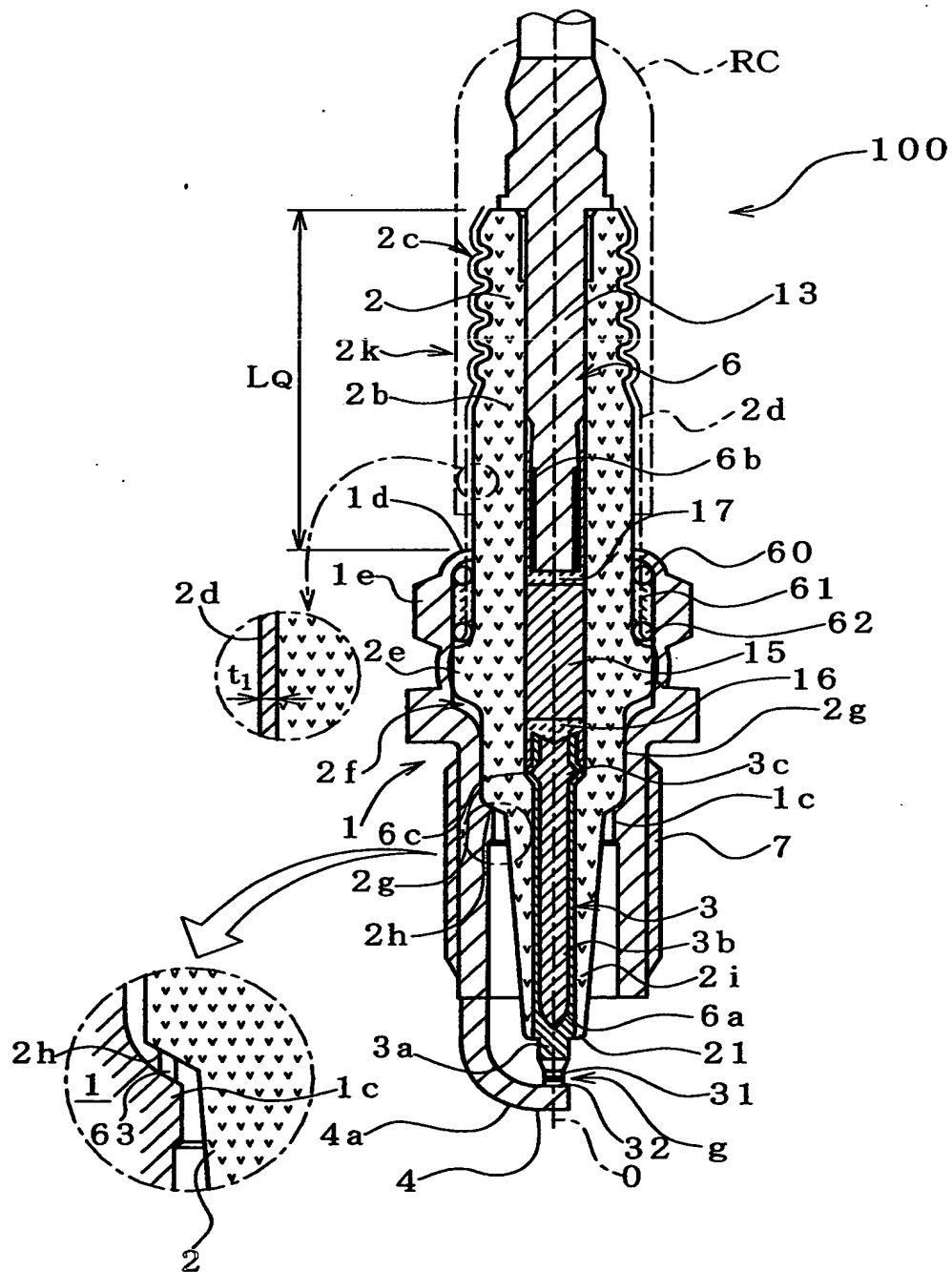
特 2 0 0 1 - 1 0 8 5 5 0

S 釉薬スラリー

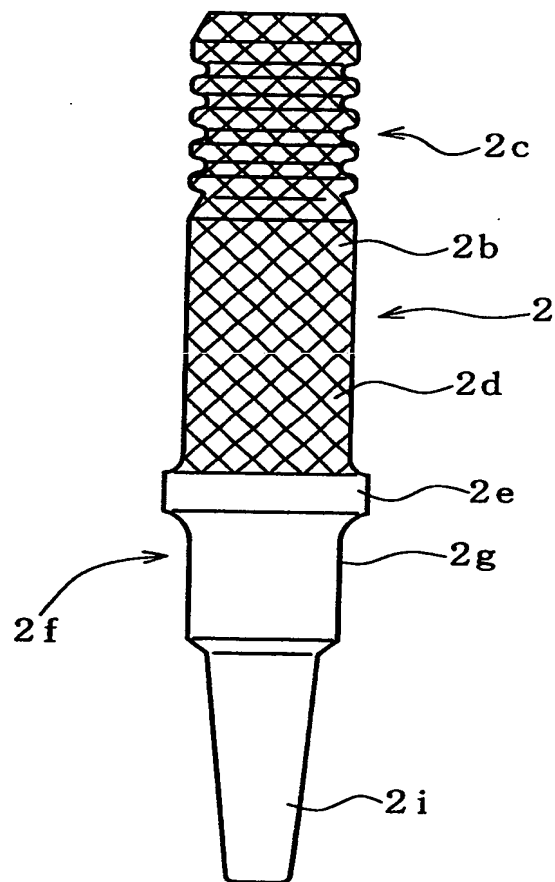
【書類名】

図面

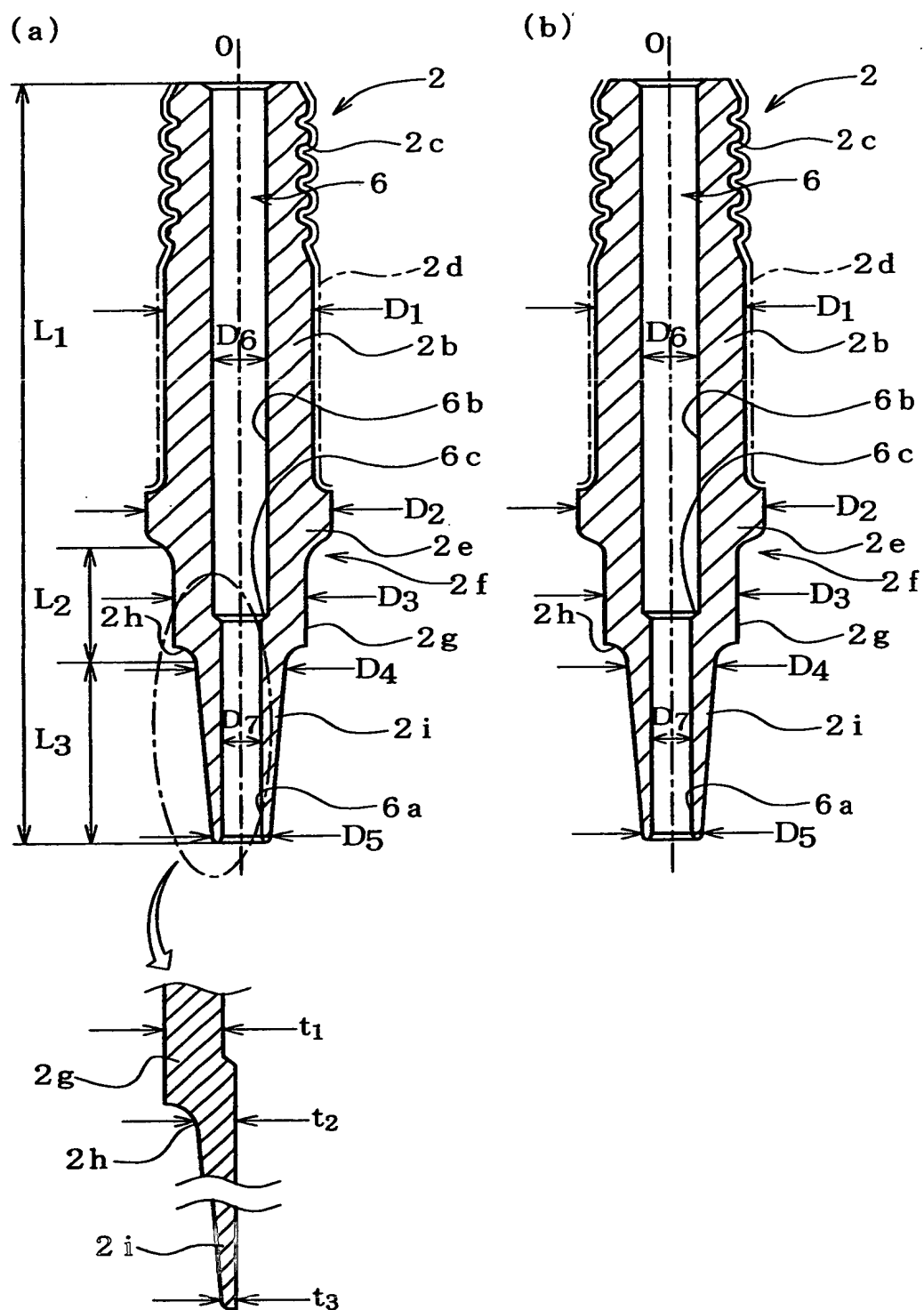
【図 1】



【図2】

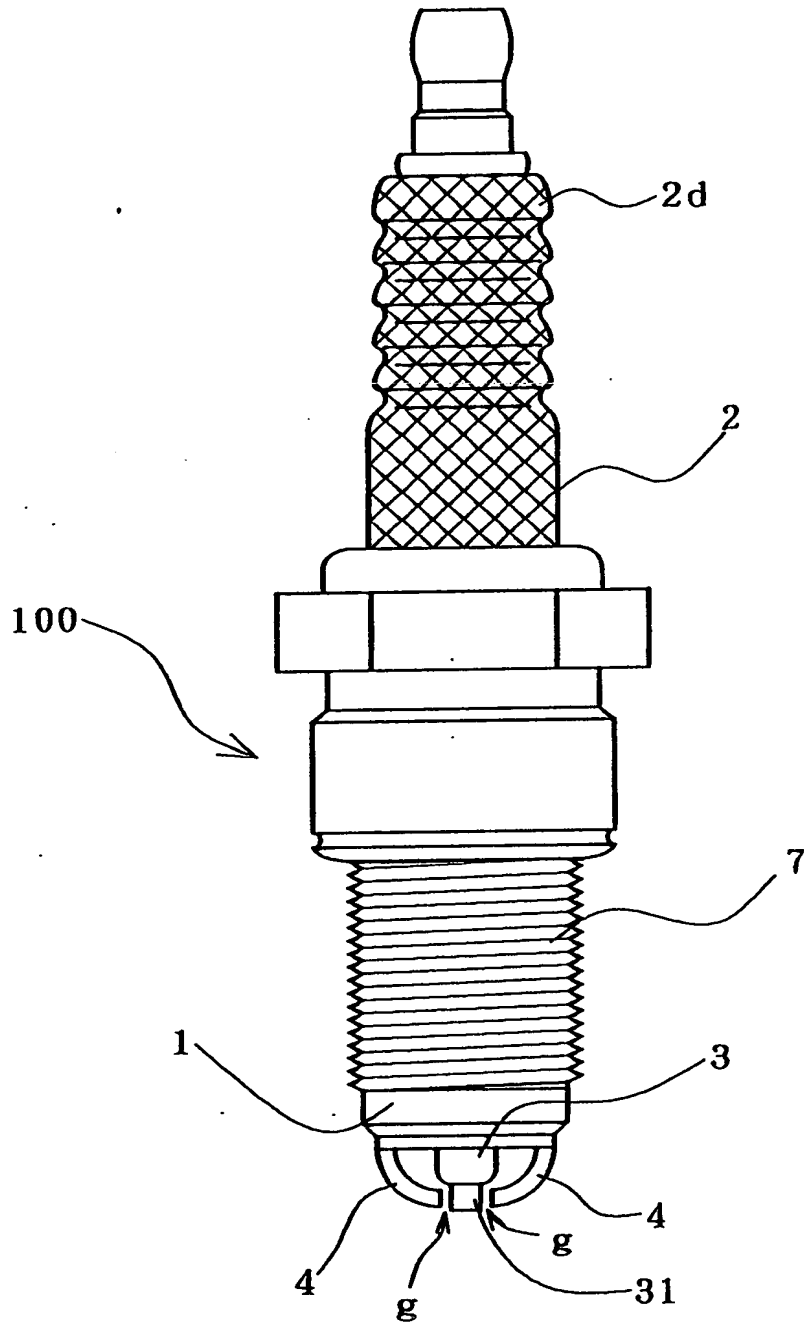


【図 3】

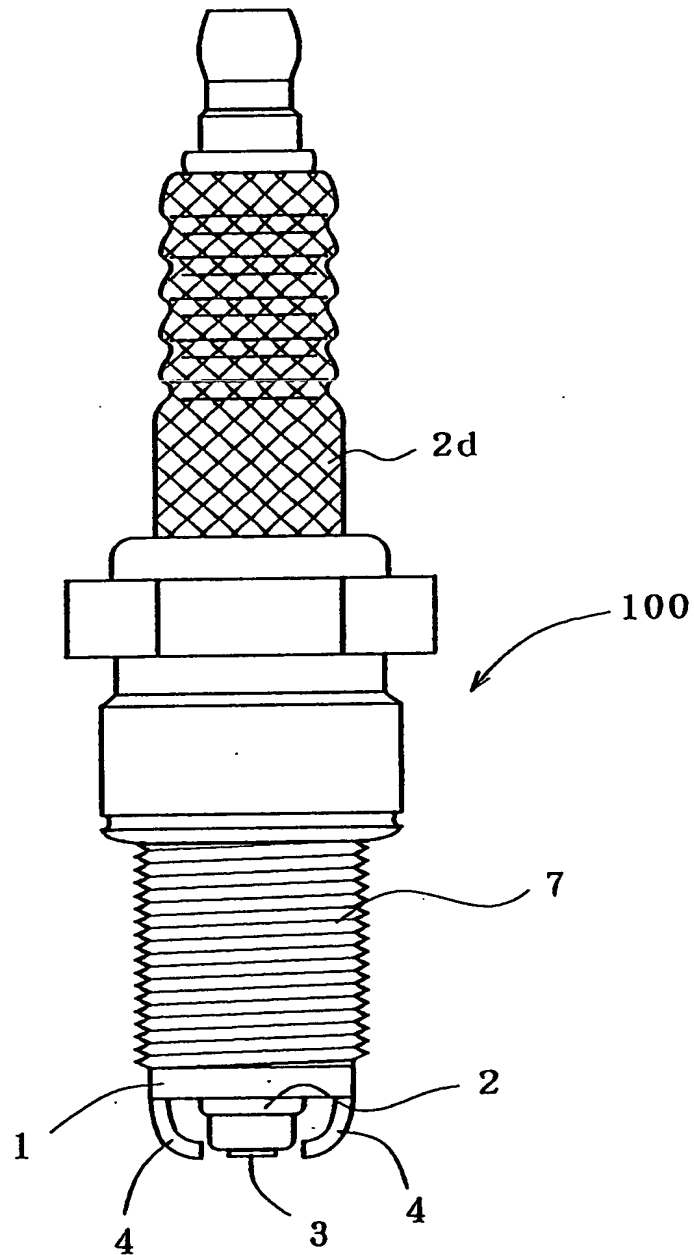




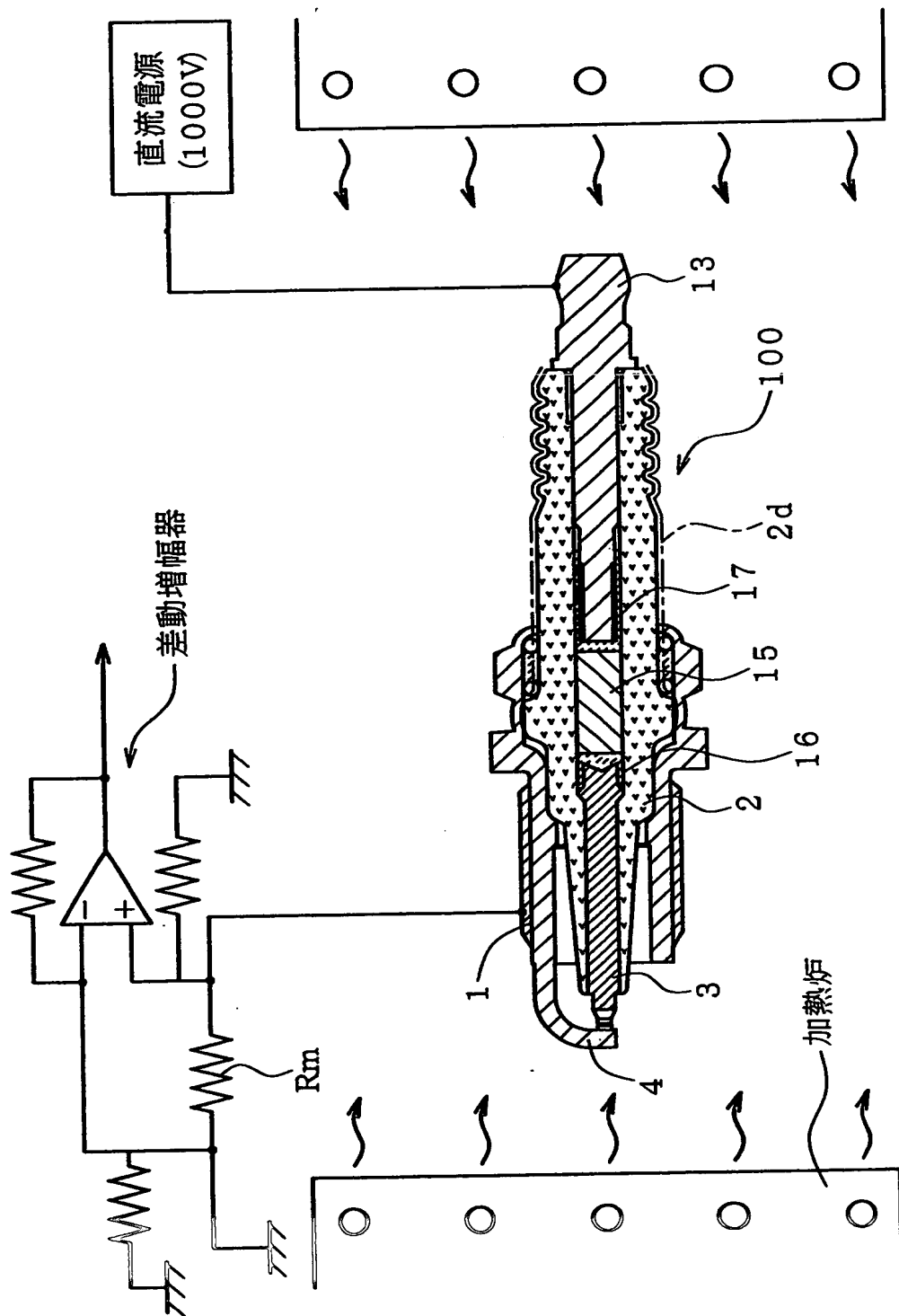
【図4】



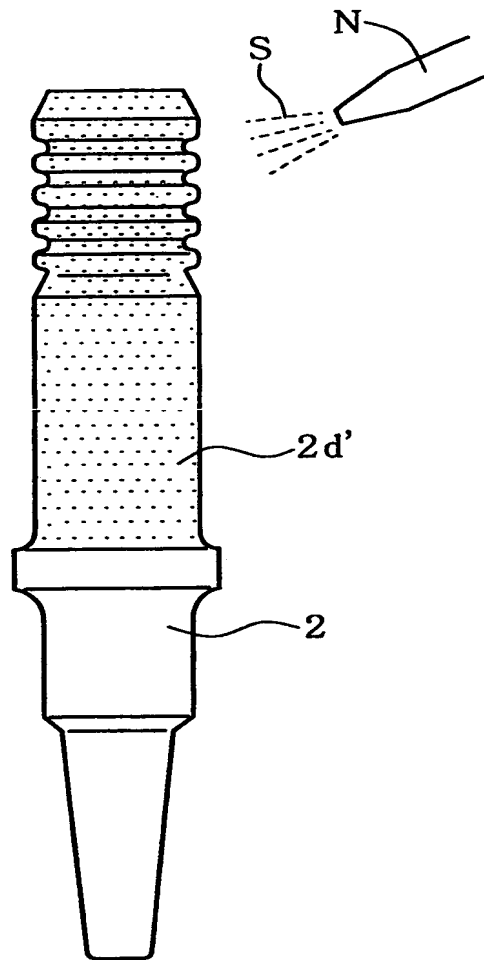
【図 5】



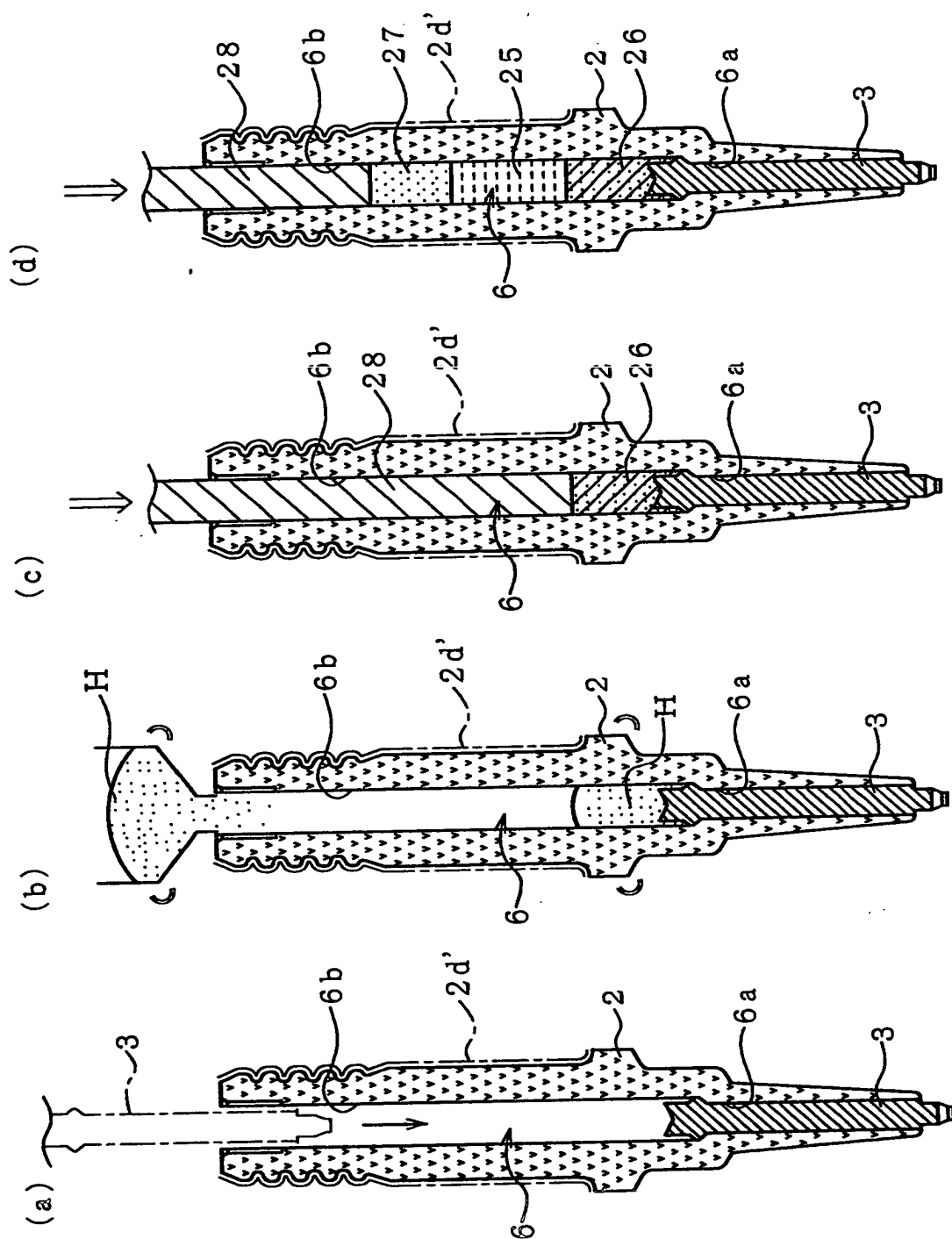
【図 6】



【図7】

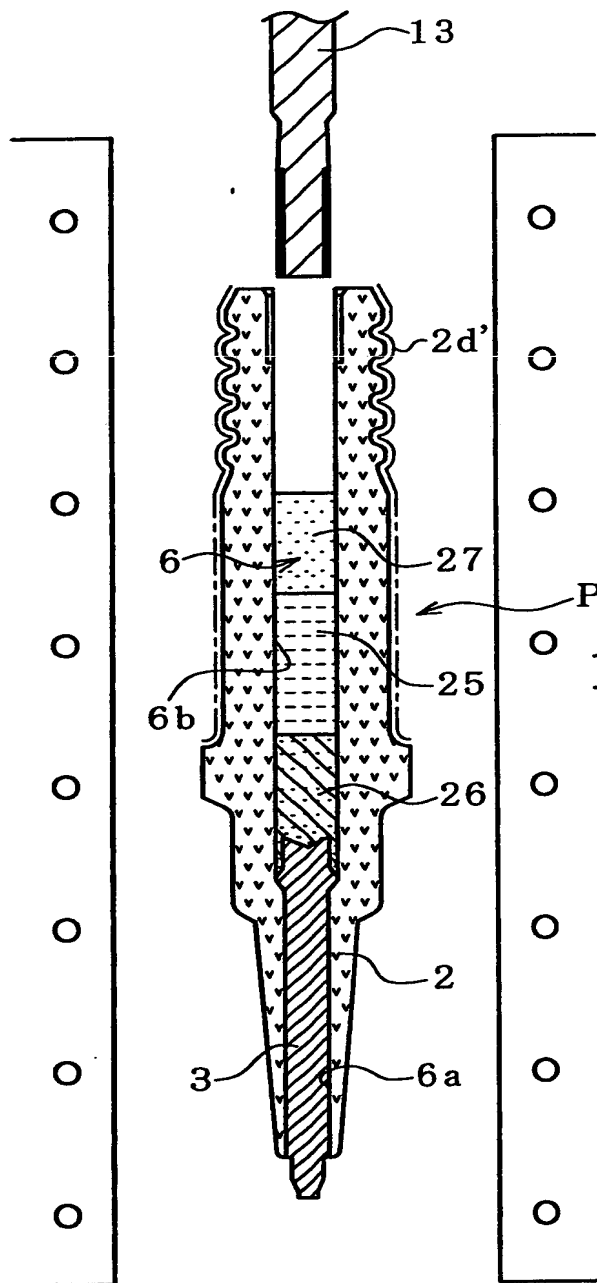


【図8】

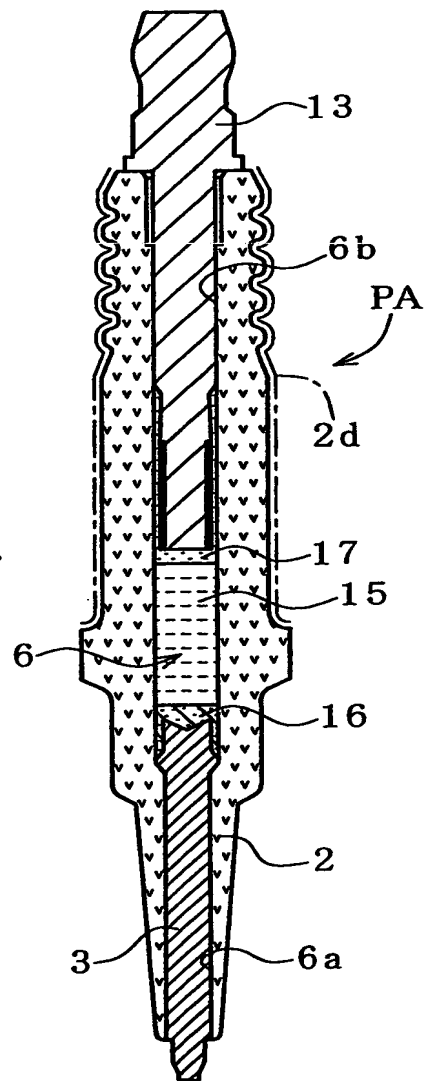


【図9】

(a)



(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Pb成分の含有量が少なく、しかも高温時のガラス粘性が低く、高絶縁抵抗の釉薬層を有するスパークプラグを提供する。

【解決手段】 スパークプラグ100は、アルミナ系の絶縁体2の表面に形成された釉薬層2dが、Pb成分の含有量がPbO換算にて1mol%以下とされる。また、釉薬層2dは、Si成分をSiO<sub>2</sub>に酸化物換算した値にて35～55mol%、B成分をB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に酸化物換算した値にて15～35mol%、Zn成分をZnOに酸化物換算した値にて5～20mol%、Ba成分をBaOに酸化物換算した値にて0.5～20mol%含有するとともに、アルカリ金属成分として、Na成分をNa<sub>2</sub>O、K成分をK<sub>2</sub>O、Li成分をLi<sub>2</sub>Oにそれぞれ酸化物換算した値にて、それらの1種又は2種以上を合計で10～15mol%の範囲で含有する組成を有する。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004547]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

氏 名 日本特殊陶業株式会社